

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia instituut

Anne Mari Kääp

**Benseensulfonaatioonidega dopeeritud polüpürroolkile
elektrokeemiliste omaduste sõltuvus elektrolüüdi lahuse
kontsentratsioonist**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Terje Raudsepp, PhD

Tartu 2018

Infoleht

Benseensulfonaatioonidega dopeeritud polüpürroolkile elektrokeemiliste omaduste sõltuvus elektrolüüdi lahuse kontsentratsioonist

Juhtivad polümeerid on kergesti valmistatavad ja töödeldavad, neil on suhteliselt hea mehaaniline vastupidavus, nad on kerged, paindlikud ja suhteliselt kõrge elektrijuhtivusega. Varieerides sünteesitingimusi ning polümeeri lähteained on võimalik luua väga erinevate, eriliste omadustega ja rakendustega polümeermaterjale, mille hinnaklass on sageli odavam kui sarnaste omadustega materjalil.

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida PPy/BzSO₃ polümeerkile elektrokeemiliste omaduste sõltuvust mõõtelahuse kontsentratsioonist ning hinnata erinevate ionide rolli polümeeri oksüdeerimisel ja redutseerimisel.

Märksõnad: polüpürroolkile, mõõtelahuse kontsentratsioon, tsükliline voltamperomeetria

CERCS: P401 Elektrokeemia

The connection between electrolyte solution concentration and electrochemical properties of polypyrrole films doped with benzenesulfonate ions

Conducting polymers are easy to prepare and process, they have quite good mechanical endurance, they are light, flexible and have relatively high conductivity. By varying the polymer's synthesis conditions and substrates, it is possible to make many very different polymer materials with special properties and wide applications and their price class is often much cheaper than for other materials with similar properties.

The aim of this Bachelor's thesis was to examine the relation between the concentration of the measurement solution and electrochemical properties of PPy/BzSO₃ polypyrrole films and to also analyze the role of different ions during polymer oxidation and reduction.

Keywords: polypyrrole film, measuring solution concentration, cyclic voltamperometry

CERCS: P401 Electrochemistry

Sisukord

Kasutatud lühendid.....	4
1 Sissejuhatus	5
2 Kirjanduse ülevaade	7
2.1 Juhtivad polümeerid	7
2.2 Juhtivusmehhanism	8
2.3 Juhtivaid omadusi mõjutavad tegurid.....	9
2.3.1 Elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju juhtivusele.....	10
2.4 Polüpürrooli süntees	10
2.4.1 Elektrokeemiline süntees.....	11
2.4.2 Keemiline süntees	12
2.5 Ioonide liikuvus polümeeris	13
2.6 Tsükliline voltamperomeetria.....	14
3 Eksperimentaalne osa	16
3.1 Kasutatud aparatuur ja töövahendid	16
3.2 Kasutatud reaktiivid ja lahused.....	17
3.3 Katsete läbiviimine	17
3.4 Andmete töötlemine	19
4 Tulemused ja arutelu	20
5 Kokkuvõte	29
6 Summary	30
7 Kasutatud kirjandus.....	31

Kasutatud lühendid

Bz	-	benseen
BzSO ₃ ⁻	-	benseensulfonaatioon
CV	-	tsükliline voltamperomeetria
DBS ⁻	-	dodetsüülbenseensulfonaatioon
DDS ⁻	-	dodetsüülsulfonaatioon
NDS ²⁻	-	naftaleendisulonaatioon
NS ⁻	-	naftaleensulfonaatioon
PPy	-	polüpürrool
Py	-	pürrool
PSS ⁻	-	polüstireensulfonaatioon
pTS ⁻	-	<i>para</i> -tolueensulfonaatioon
Q _d	-	sünteesi laenguhulk
Q _{ox}	-	oksüdatsiooni laenguhulk
Q _{red}	-	reduktsiooni laenguhulk
f _e	-	elektrokeemiline dopeerimisaste

1 Sissejuhatus

Maailmas on miljoneid eri omadustega materjale, millest igaühel on oma funktsioon ühiskonnas. Metallid kui head elektrijuhid on leidnud oma koha elektrijuhtmetes voolukandjana, polümeersed plastikud kui dielektrikud on kasutusel elektrijuhtmete isolatsiooni materjalina jne. Uue ning paremate omadustega materjali avastamine, mille hinnaklass on sageli ka odavam, toob kaasa vana materjali välja tõrjumise antud kasutusvaldkonnast.

Kui 1977. aastal avastati esimene juhtiv polümeer – joodiga dopeeritud polüatsetüleen, kuulutas see „sünteetiliste metallide“ ajastut [1]. Juhtivad polümeerid on oma omadustelt kergesti valmistatavad ja töödeldavad, neil on suhteliselt hea mehaaniline vastupidavus, nad on kerged, paindlikud ja suhteliselt kõrge elektrijuhtivusega erinevate rakenduste jaoks. Valides optimeeritud (kindlad) sünteesi tingimused ning lihtsad lähteained (monomeerid) on võimalik luua väga erinevate, eriliste omadustega ja rakendustega polümeermaterjale [2,3].

Üks enim uuritud juhtiv polümeer on polüpürrool. Erinevalt teistest sarnaste omadustega polümeeridest omab polüpürrool kõrget elektrijuhtivust ning on oksüdeeritud olekus stabiilsem kui teised juhtivad polümeerid [4]. Lisaks sellele on spetsiifiliste dopantidega dopeeritud polüpürroolkiled bioühilduvad, võimaldades materjali kasutada näiteks meditsiinis implantaatide valmistamisel [5]. Polümeerkile sünteesi on võimalik läbi viia ka vesilahuses (lahustub vees), olles seetõttu keskkonnasõbralikum ja tervisele ohutum.

Polüpürrooli (nagu ka teiste juhtivate polümeeride) juhtivad omadused sõltuvad väga olulisel määral sünteesitingimustest ja redoksolekust. Polümeeri redoksolekut on võimalik väga lihtsasti muuta, liigutades elektrone piki polümeerahelat ning muutes ionide hulka polümeerkiles elektriimpulsi abil. Redoksoleku muutmisega leiab aset märgatav juhtivate omaduste muutus, mis toob kaasa ka teiste omaduste (nt mehaaniliste omaduste või optiliste omaduste) märgatava muutuse. Seega on väga lihtne oksüdeeritud olekus juhtivast polümeerist tekitada redutseeritud olekus dielektrik [6].

Materjali elektriliste ning elektrokeemiliste omaduste uurimine ionide liikuvuse näol polümeermatriksi ja keskkonna (elektrolüüdi lahuse) vahel omab väga olulist tähtsust materjali rakenduses.

Artikleid sünteesilahuse kontsentratsiooni mõjust polümeermaterjalide omadustele leidub kirjanduses palju, kuid mõõtelahuse kontsentratsiooni mõjust polüpürroolkile elektrokeemilistele omadustele leidub üksikuid vastakaid andmeid [7,8]. Seetõttu on käesoleva

töö eesmärgiks uurida ühe parema polümeerkile (PPy/BzSO₃) redoksomaduste sõltuvust lahuse kontsentratsioonist erinevate elektrolüütide korral. Vastavalt uurimistöö eesmärgile püstitati järgmised uurimisküsimused:

1) Kuidas mõjutab mõõtelahuse kontsentratsiooni muutmine algselt benseensulfonaatanioonidega (BzSO₃⁻) dopeeritud polüpürroolkilede elektrokeemilisi omadusi (redoksaktiivsust)?

2) Milline on erinevate ionide roll redoksprotsessis ning kuidas see muutub mõõtelahuse kontsentratsiooni suurenemisel?

Uurimistööks valitud polümeer (PPy/BzSO₃) on kihilise struktuuriga, hõredam ning suhteliselt stabiilne õhuhapniku suhtes. Tal on hea juhtivus ja kõrge dopeerimisaste (dopantioonide hulk momomeerlülili kohta), kuid kile redoksmahtuvus on ionide vähese liikuvuse tõttu halb [9–11]. Redoksmahtuvuse (redoksaktiivsuse) suurendamiseks vahetati sünteesijärgsed dopantioonid mõõtelahuse ionide vastu ning analüüsiti erinevate mõõtelahuste ionide ja kontsentratsiooni mõju polüpürroolkile redoksomadustele – kile redutseerumisele ja oksüdeerumisele. Selleks sünteesiti samade sünteesitingimuste juures sarnaste omadustega polümeerkiled ja võrreldi nende elektrokeemilisi omadusi erinevates soola vesilahustes, kasutades tsüklilist voltamperomeetriat.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Juhtivad polümeerid

Neutraalses olekus dopeerimata juhtivad polümeerid on isolaatorid või pooljuhid. Neutraalsed polümeerid muudetakse juhtivaks (dopeeritud vormi) oksüdeerides või redutseerides polümeeri, mille tagajärjel tekivad vabad delokaliseeritud laengukandjad sarnaselt metallidele. Tekkinud elektronid on konkreetse aatomiga vähe seotud ja saavad seetõttu vabalt liikuda, võimaldades materjalil juhtida elektrivoolu [12].

Tüüpiline juhtiv polümeer koosneb pikkadest konjugeeritud π -sidemetest, mis võimaldavad elektronlaengute liikumist piki ahelaid. Vastavalt keelutsooni lausele jaotatakse polümeerid dielektrikuteks ($\sigma < 10^{-10}$ S/cm), pooljuhtideks ($\sigma \sim 10^{-5}$ S/cm) ja juhtideks ($\sigma \geq 10^4$ S/cm) [12]. Mida kitsam on keelutsooni laius, seda lihtsam on elektrone juhtivustsooni viia ning seda parem on elektrijuhtivus.

Π -elektronid on konjugeeritud süsteemis suhteliselt liikuvad, kuid parema elektrijuhtivuse saavutamiseks on polümeeri vaja tekitada vabasid laengukandjaid elektronide lisamisega või nende eemaldamisega. Selleks viiakse polümeeri elektrodoonorseid või elektronaktseptoorseid lisandeid ehk dopante, mille tulemusel polümeeri ahelad osaliselt oksüdeeruvad ja polümeer muutub aukjuhtivaks (p-tüüpi juhtivus) või redutseeruvad ja polümeer muutub elektronjuhtivaks (n-tüüpi juhtivus) [13]. Kogu seda protsessi, mille käigus polümeer muudetakse juhtivaks nimetatakse dopeerimiseks.

Polümeeri juhtivaks muutmisel kasutatavad dopandid lisatakse sünteesilahusesse enne sünteesi teostamist või nad tekivad sünteesi käigus lahuse koostises olevatest osakestest. Kasutades polümeerikile valmistamiseks redutseerimise meetodit, omab polümeeri ahel negatiivse langu (polüanioon), mistõttu materjali elektroneutraalsuse tagamiseks peavad polümeermaatriksisse sisenema positiivset laengut omavad dopantioonid. Oksüdeerumise korral on asi vastupidine: polümeeri ahel on positiivse laenguga ja maatriksisse sisenevad ioonid negatiivse laenguga.

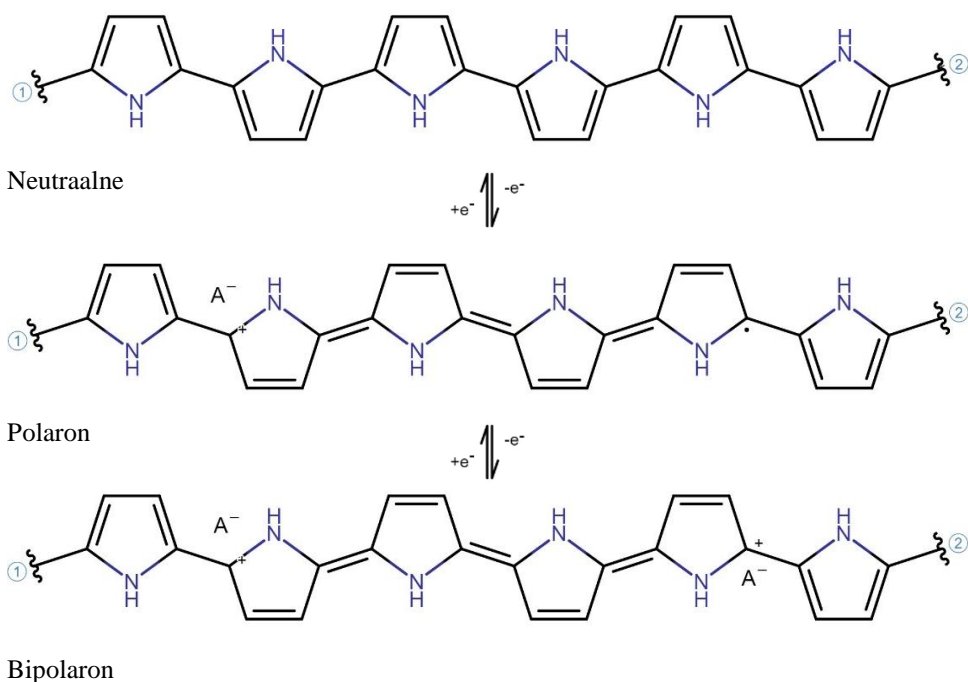
Eksperimendid polümeeride elektrijuhtivuse valdkonnas on näidanud, et polümeerid on oksüdeeritud olekus paremad elektrijuhid kui redutseeritud olekus ning juhtivus halveneb kokkupuutes õhuga [14]. Materjali stabiilsust on võimalik parandada kasutades polümeeri dopeerimisel aromaatsid dopante. Selle tulemusel langes polümeerikilede juhtivus 20 aasta jooksul väga vähe ning sarnanedes paljudele värskelt sünteesitud kiledele [9,14].

2.2 Juhtivusmehhanism

Materjalide elektrilised omadused on kindlaks määratud nende struktuuriga. Mida väiksem on kõige ülemise okupeeritud energiataseme (valentstsooni) ja kõige alumise okupeerimata energiataseme (juhtivustsooni) vaheline kaugus, seda parem on materjali elektri juhtivus ning seda kitsam on keelutsooni laius.

Metallidel keelutsoon puudub, mistõttu nad omavad head elektronide mobiilsust ehk elektri juhtivust. Pooljuhid omavad kitsast keelutsooni. Materjal juhib elektrit, kui toimub elektronide üleminek valentstsoonist juhtivustsooni. Erinevalt metallidest kasvab pooljuhtide elektri juhtivus temperatuuri tõustes, sest vabade elektronide hulk pooljuhis kasvab ja eritakistus väheneb. Kui keelutsooni laius ületab aga 3 eV on elektronide üleminek valentstsoonist juhtivustsooni võimatu ning materjal elektrit ei juhi. Niisuguseid materjale kutsutakse isolaatoriteks [15].

Juhtivaid orgaanilisi polümeere nagu polüfenüleen, polüatsetüleen ja polüpürrooli on klassikalise tsooniteooria abil keeruline kirjeldada [15]. Elektronide ja aukude asemel juhivad polüpürroolis elektrit radikaalkatioonid ehk polaronid ja biradikaalbikatioonid ehk bipolaronid. Ühe elektroni eemaldamisel tekib polaron ja teise elektroni eemaldamisel tekib bipolaron, mis omavad samanimelist laengut ning seetõttu tõukuvad (Joonis 1). Laengu liikumine mööda polümeeri ahelat ning lähedal asetsevate ahelate vahel tekitab materjalis elektri juhtivuse, mille ulatust saab muuta oksüdeerides või redutseerides polümeeri [12,16].



Joonis 1. Juhtiva polümeeri struktuurid erinevates redoksolekutes.

2.3 Juhtivaid omadusi mõjutavad tegurid

Kilede mehaanilised omadused nagu pinna morfoloogia ja elektrokeemiline käitumine sõltuvad väga tugevasti polümeeri valmistamise tingimustest. Solvendi iseloom [17,18], elektrolüüdi pH [19], lähtemonomeeri puhtus ja kontsentratsioon ning soola elektrolüüdi iseloom ja kontsentratsioon mõjutavad kõik sünteesitud polümeeri omadusi ning nende tegurite muutmine ühes või teises suunas viivad varieeruvate omadustega kile tekkeni [11,16,20]. Sellepärast on väga oluline valida optimaalsed sünteesi tingimused, et saada soovitud omadustega polümeer.

Sünteesilahuse koostises kasutatud solvent peab olema analüütiliselt puhas, et ei toimuks segavaid kõrvalreaktsioone. Samuti peab lahusti lahustama sünteesi teisi koostisosi. Sünteesi läbiviimiseks valitud solvent seab omakorda piirangud polümerisatsiooni potentsiaali valikule, sest madalamal või kõrgemal potentsiaalil võib toimuda lahusti enda lagunemine. Vesilahuse korral võib olenevalt potentsiaalist elektroodidel toimuda vee elektrolüüs. Sünteesil kasutatud solvent mõjutab eelkõige tekkinud kile konformatsiooni ja lahustuvust [9].

Kasutatud elektrolüüt/dopant määrab lahuse elektrijuhtivuse ja polümerisatsiooni kiiruse. Suuremad anioonid moodustavad vähem korrapärase polümeeri kui väiksema ja keskmise suurusega anioonid [21]. Pürrooli monomeeri kontsentratsiooni kasvades polümeeri elektrijuhtivus kasvab. Juhtivuse tõus võib olla põhjustatud polümeeri ahela juurdekasvust, mille tagajärjel polümeeri pindala suureneb [22]. Elektroodi materjal määrab aga pürrooli monomeeri oksüdeerumise keerukuse, adhesiooni jõud polümeeri ja elektroodi vahel ning materjali hüdrofoobsuse/hüdrofiilsuse [9].

Polümeerkile sadestamispotentsiaal määrab oksüdeerimise ja polümerisatsiooni kiiruse. Kui valitud potentsiaal sünteesi ajal on liiga madal, pürrooli monomeeri oksüdeerumisel polümeerkile sadestamist elektroodile ei toimu, sest kriitilist ahelapikkust ei saavutata. Liiga kõrge potentsiaal elektrokeemilisel sünteesil viib polümeeri üleoksüdeerimisele, moodustades ebastabiilsema ja elektrit vähem juhtiva poorse polümeeri [22,23].

Temperatuur mõjutab kogu läbiviidud analüüsi, alustades polümeeri sünteesist kuni voltamperomeetriliste mõõtmisteni. Kõrgem temperatuur rakus kiirendab ainete transporti elektroodi ja lahuse vahel. Madalamal temperatuuril sünteesitud polümeeri aheldad on paigutunud kompaktsemalt, seega materjal on tugevam ja omab kõrgemat elektrijuhtivust kui kõrgel temperatuuril moodustunud kile [4]. Ebasobiv temperatuur katse ajal teeb võimalikuks kõrvalreaktsioonide esinemise, mis muudab omakorda saadud tulemuste andmeid [9].

2.3.1 Elektrolüüdi kontsentratsiooni mõju juhtivusele

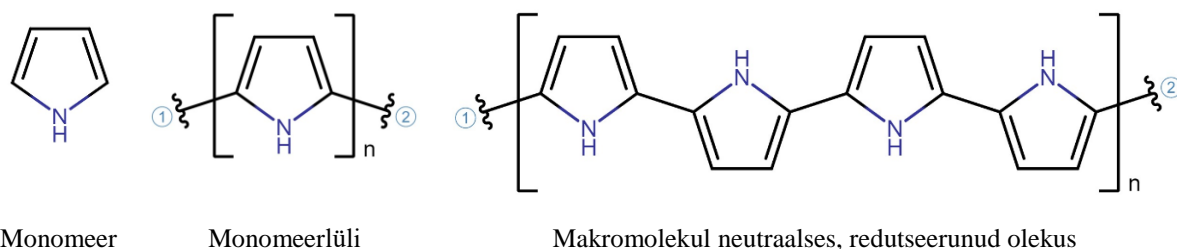
Polüpürroolkile sünteesi käigus omab polümeeri ahel positiivse elektrilaengu, mille laengu neutraliseerimiseks peavad polümeeri maatriksisse sisenema vastaslaengut omavad ioonid elektrolüüdi lahusest. Kui palju anioone polümeeri siseneb ning millise struktuuri ja morfoloogia omab tekkinud polümeerkile sõltub lisaks muudele parameetritele ka elektrolüüdi lahuse kontsentratsioonist.

Sünteesi käigus polümeermaatriksisse sisenenud dopantioonid alati ionvahetusel täielikult mõõtelahuse ionidega ei asendu. Mõõtelahuse kontsentratsiooni kasvades asendatud mõõtelahuse ionide hulk küll polümeeris kasvab, kuid osa sünteesilahuses kasutatud elektrolüüdi lahuse ioone jääb endiselt polümeeri, võimaldades sünteesitud kilel säilitada oma esialgse struktuuri [24]. Üldiselt kontsentratsiooni kasvades voolutugevused voltamperomeetriliste mõõtmiste käigus kasvavad. Kui voolutugevuse muutused elektrolüüdi lahuse kontsentratsiooni kasvades on vähem märgatavad, võib põhjus olla vähestes redoksalades, mille tulemusel redoksalad küllastuvad juba väikese iooni koguse korral [8].

Dopantiooni kontsentratsioon lahuses määrab polümeeriga seondunud ionide arvu, kile struktuuri ja morfoloogia [9,25]. Näiteks NaNO_3 -lahusega (0,2 M - 1 M) sünteesitud polümeeride elektrijuhtivus, tõmbetugevus ja seondunud dopantioonide arv kasvas elektrolüüdi lahuse kontsentratsiooni tõustes. Edasine kontsentratsiooni kasv, suuremat muutust polümeeri omadustes kaasa ei toonud [26].

2.4 Polüpürrooli süntees

Polüpürrooli on võimalik valmistada pürrooli monomeeri oksüdeerimisel (Joonis 2), kasutades elektrokeemilisi, keemilisi, fotokeemilisi või ensümaatilisi meetodeid. Erinevad sünteesi parameetrid ja läbiviimise meetodid moodustavad eri vormide ja omadustega polümeeri. Elektrokeemilise polümerisatsiooni käigus sadestub polümeeri kile tööelektroodi peale, keemilise oksüdatsiooni käigus tekib tavaliselt pulber ja ensümaatilises sünteesis tekib vesipõhine dispersioon [9].



Joonis 2. Pürrooli monomeer ja sellest tekkinud polümeerahel neutraalses olekus.

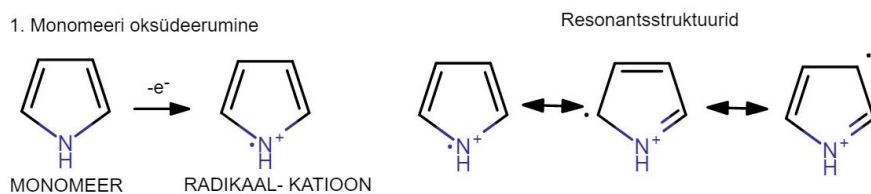
Kõige kasutatavam polümerisatsiooni meetod on elektrokeemiline süntees, kuna tekkiva polümeeri omadused on kõige paremini kontrollitavad ning tekkinud polümeerid paremini võrreldavad [4]. Erinevalt keemilisest polümerisatsioonist on elektrokeemilise reaktsiooni saagis 100 % lähedal võimaldades arvutada polümeeri ligikaudset massi ja kile paksust [27]. Lisaks eelnevatele elektrokeemilise oksüdatsiooni eelistele sadeneb elektroaktiivne polümeerkile otse elektroodi peale, omades seeläbi paremat juhtivust kui teiste sünteesi meetoditega sünteesitud polümeerkiled [16].

2.4.1 Elektrokeemiline süntees

Elektrokeemilise sünteesi korral viiakse monomeeri oksüdatsioon läbi elektrolüüdi lahuses, rakendades elektroodile välist potentsiaali (galvanostaatiline meetod; potentsiostaatiline meetod; impulss-sadestamine jne) [9,16]. Tekkinud vees mittelahustuv polümeer sadestub polümerisatsiooni käigus anoodile, moodustades juhtiva polümeerkile [9].

Elektrokeemiline pürrooli oksüdeerimise mehhanism pole täpselt teada, kuid kõige enam viidatud mehhanism on Diaz'i vaba radikaali reaktsioon (Joonis 3) [9,28,29]. Reaktsiooni mehhanismi kõige aeglasem reaktsioon on monomeeri oksüdatsioon [30]. Esimese etapi käigus tekib kolme erinevat resonantspiirstruktuuri omav väga reaktsioonivõimeline radikaal-katsoon. Teises etapis radikaal-radikaal sidestumine ja stabiliseerumine, moodustab kolmest resonantsstruktuurist kõige stabiilsem vorm dikatioonse dimeeri, reageerides teise α -radikaaliga. Seejärel laetud dimeer stabiliseerub ja loovutab kaks prootonit. Reaktsiooni mehhanismi kolmandas etapis toimub dimeeri oksüdeerimine, millele järgneb jälle radikaal-radikaal sidestumine ja stabiliseerumine, moodustades trimeeri. Ahela kasv jätkub niikaua, kuni elektroneutraalsus süsteemis on tagatud ja positiivselt laetud polümeeri ahel omab negatiivselt laetud vastasiooni. Kui polümeerahel ületab kriitilise pikkuse, lahustuvus saavutab maksimumi ning polümeer sadestub elektroodile [9].

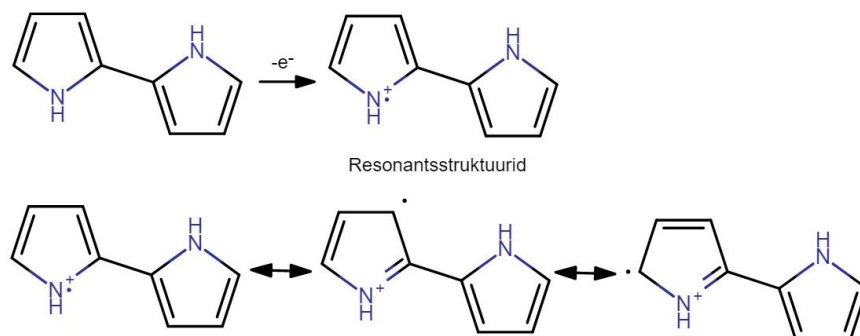
1. Monomeeri oksüdeerumine



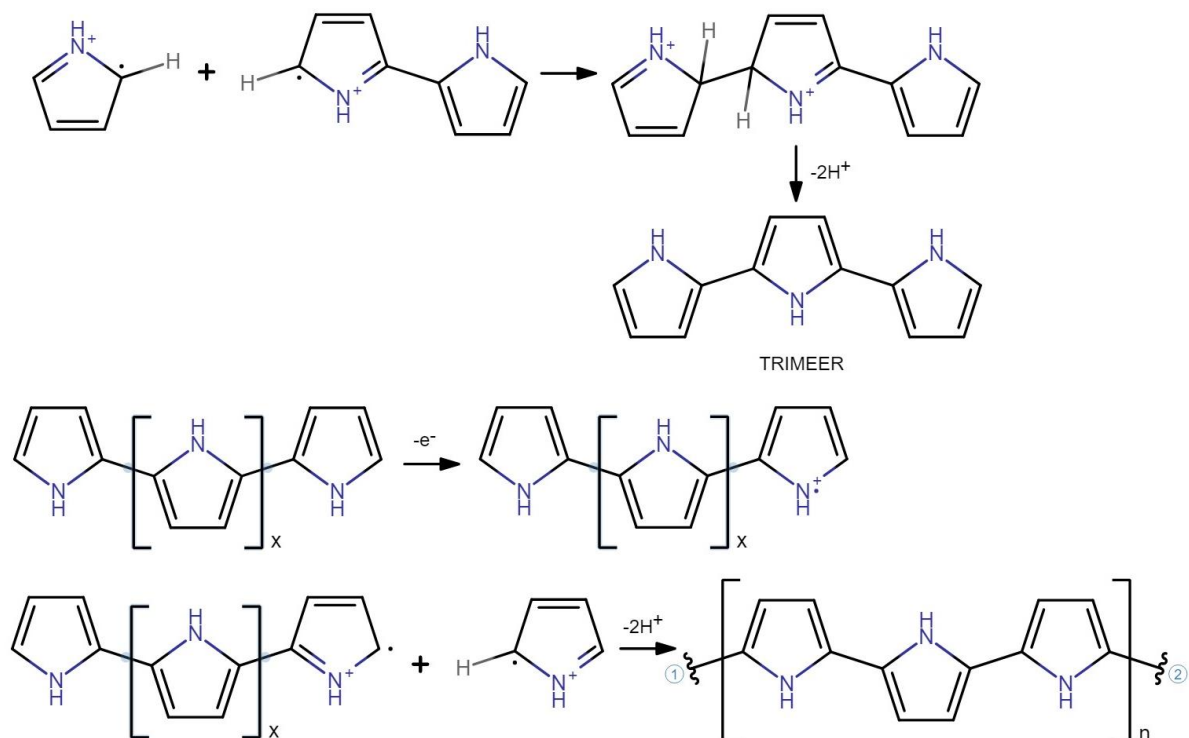
2. Radikaal-radikaal sidestumine ja stabiliseerumine



3. Dimeeri oksüdeerumine



4. Radikaal-radikaal sidestumine ja stabiliseerumine



Joonis 3. Oksüdatiivne pürrooli polükondensatsioon.

2.4.2 Keemiline süntees

Keemiline polümerisatsioon toimub lahuses tugeva keemilise oksüdeerija abil [16]. Sünteesilahus sisaldab sarnaselt elektrokeemilisele sünteesile monomeeri ja elektrolüüti, kuid erinevalt elektrokeemilisest oksüdatsioonist võib elektrolüüt lisaks dopandi rollile omada ka

oksüdeerija rolli. Sellised keemilised oksüdeerijad, dopandid on FeCl_3 [31,32], $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [31,33], H_2O_2 [34], $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ [35], $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [32] jne. Juhul kui elektrolüüt käitub ainult dopantioonina, lisatakse lahusele elektrolüüdiga sobivat oksüdeerijat, mis seab aga olulised piirangud oksüdeerija valikule [9]. Keemiliselt sünteesitud polümeeri puhastamine on keeruline ning ümbertöötlemine võimatu [36].

2.5 Ioonide liikuvus polümeeris

Polüpürrooli elektrokeemiliste omaduste uurimiseks muudetakse polümeeri redoksolekut oksüdeeritud olekust redutseeritud olekusse ja vastupidi. Polümeeri ümberlülitamine erinevate redoksolekute vahel muudab polümeeri elektrilisi, mehaanilisi, füüsilisi, keemilisi ja morfoloogilisi omadusi, millega kaasneb hulgaliselt kõrvalprotsesse.

Paralleelprotsessideks võivad olla ionide vahetus elektroodi ja polümeeri vahel või hoopis polümeerkile ja elektrolüüdi lahuse vahel; elektronide liikumine mööda polümeeri ahelat; polümeeri ahelate ümberpaiknemine ruumis; ahelate lähenemine ja kaugenemine üksteisest (polümeeri kokkutõmbumine ja pundumine) lahusti liikumise tõttu. Lahusti võib polümeeri siseneda koos ionidega või osmoosi tõttu.

Ioonide liikuvus polümeeris sõltub kile omadustest, struktuuri defektidest, dopantiooni kontsentratsioonist, polümeeri ja iooni solvatatsioonist, ahelate hargnemisest ja paiknemisest ruumis. Lisaks sellele sõltub ionide liikuvus iooni laengust, laengu tihedusest ja suurusest ning ionide vastastikmõjust [8].

Vesilahuses on katioonid anioonidest rohkem solvateerunud, mistõttu nende mõõtmed on suuremad ning liikuvus on aeglasem. Mitmelaengulised katioonid on ühelaengulistest katioonidest veelgi rohkem solvateeritud, mis muudab nad väga aeglaseks ning raskendavad nende protsessist osa võtmist. Polümeeri sisenedes peavad ionid loovutama osa oma hüdraatkattest, mis nõuab energiat ning on seetõttu vaevaline. Loovutamata vesi kantakse ionide poolt polümeeri, mille tagajärjel polümeer pundub.

Dopantioonide suuruse ja liikuvuse alusel jaotatakse dopeerivad anioonid väikesteks, keskmisteks ja suurteks [37,38]. Hea liikuvusega väikesed ioonid on ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , Br^- . Madala liikuvusega, keskmise suurusega ja väiksed kahelaengulised ioonid on DBS^- , DDS^- , pTS^- , BzSO_3^- , SO_4^{2-} , NS^- , NDS^{2-} . Väga madala liikuvusega suured ioonid on polüelektrolüüdid, näiteks PSS^- .

Väikesed, hästi liikuvad anioonid sisenevad sünteesitud polümeerkillesse (sünteesijärgselt polükatioon) ja tagavad süsteemi elektroneutraalsuse. Kui sünteesilahus ja elektrokeemilise mõõtmise mõõtelahus sisaldavad sama aniooni, on protsess kirjeldatav lihtsustatud võrrandiga [38]:



Suured, liikumatud anioonid polümeermatriksisse sisenema ei mahu ja elektroneutraalsuse tagamiseks peavad polümeerkillesse sisenema elektrolüüdi lahuse katioonid [38,39]. Selline situatsioon on kirjeldatav järgneva lihtsustatud võrrandiga [38]:



Antud reaktsioonivõrrandites tähistab PPy^+ oksüdeeritud olekus polümeeri (polümeeri ahel positiivse laenguaga). PPy^0 tähistab redutseeritud ehk neutraalses olekus polümeeri (polümeeri ahelal puudub laeng). C^+ tähistab redutseerumise käigus polümeeri sisenenud katioone ja A^- tähistab anioone.

Keskmise suurusega anioonide puhul võtavad polümeeri neutraliseerimise protsessist osa ka katioonid. Redutseerumise käigus võivad anioonid polümeerkilest osaliselt väljuda ja mõõtelahuses olevad katioonid polümeeri siseneda, sõltuvalt sellest, kumb protsess on energeetiliselt kasulik. Sarnane olukord võib tekkida ka väikeste, hästi liikuvate ionide korral, kui polümeeri ahelad on väga tihedalt pakitud või eksperimendis kasutatud laotuskiirus on liiga kiire, nii et anioonid ei jõua lühikese aja jooksul polümeerist väljuda.

Dopantide liigitamine nende liikuvuse ja suuruse alusel on väga üldine, sest ionide liikuvus sõltub oluliselt sünteesitud kile omadustest. Mida tugevamad interaktsioonid esinevad polümeeri ahela ja dopantioonide vahel ning mida tihedam on polümeer, seda raskem on ionidel polümeerahelate vahel liikuda. Väga paksude kilede korral ionide liikuvus on võimatu või takistatud ning polümeer on elektrokeemiliselt aktiivne vaid osaliselt. Polümeeris esineb saareline struktuur, kus osad kohad juhivad paremini kui teised [9].

2.6 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (CV) on üks kõige enam kasutatud meetod polüpürroolkilede redoksprotsesside uurimiseks erinevates elektrolüüdi lahustes [9]. Lisaks sellele, et tegemist on lihtsa ja odava meetodiga, võimaldab CV paremini iseloomustada polümeeri struktuuri, ionide transporti ning redoksomadusi juhtiva ja isoleeriva polümeeri vormi vahel [40].

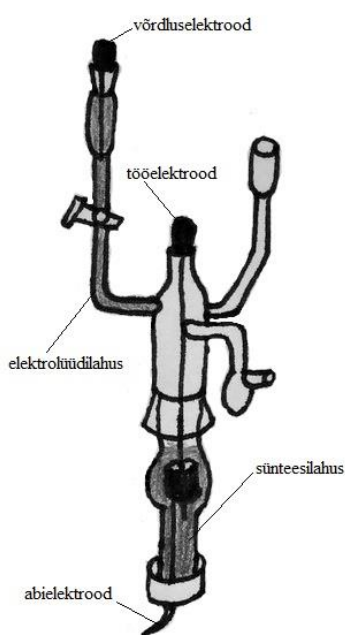
Tsüklilises voltamperomeetrias rakendatakse tööelektroodile potentsiaali kord ühes, kord teises suunas, mõõtes ajas muutuvat voolutugevust [41]. Ümberlülitamise käigus tekkinud voltamperogrammi kuju sõltub vastasioonide kättesaadavusest ja elektroaktiivsete piirkondade arvust polümeeris [40]. Ideaalses süsteemis on anioonide ja katioonide liikuvused ühesugused ning tekkinud CV-kõver sümmeetriline. Tüüpiline juhtiva polümeeri voltamperogramm aga selline ei ole, oksüdatsiooni ja reduktsiooni vahel on suur erinevus, mis sõltub omakorda polümeeri koostisest ja valmistamise meetodist [9].

3 Eksperimentaalne osa

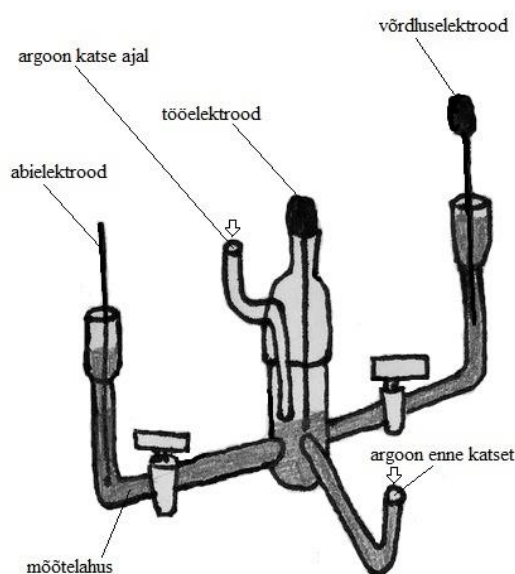
3.1 Kasutatud aparatuur ja töövahendid

Käesolevas töös kasutati polüpürroolkilede sünteesil ja analüüsil potentsiostaat/galvanostaati 263A (PAR EG&G, USA), mida juhiti programmiga Electrochemistry Power Suite. Kasutatud tarkvararakendusse genereeriti sünteesi ja mõõtmiste programm, mida kasutati kõikide sünteeside ja mõõtmiste puhul. Saadud mõõteandmed teisaldati teise arvutisse, kus neid hiljem töödeldi ja analüüsiti.

Kasutatud aparatuur koosnes kolmest osast: potentsiostaadist, mõõterakust ja arvutist. Polüpürroolkilede sünteesiks kasutati kaheosalist rakku, kus tööelektrood ja abielektrood olid ühes ruumiosas ning võrdluselektrood teises ruumiosas (Joonis 4). Elektrookeemiliste mõõtmiste läbiviimiseks kasutati kolmeosalist elektrookeemilist rakku, mis koosnes abi-, töö- ja võrdluselektroodi ruumist (Joonis 5). Ruumid olid omavahel ühendatud kraanide abil ning täidetud sama elektrolüüdi vesilahusega (mõõtelahusega).



Joonis 4. Sünteesirakk.



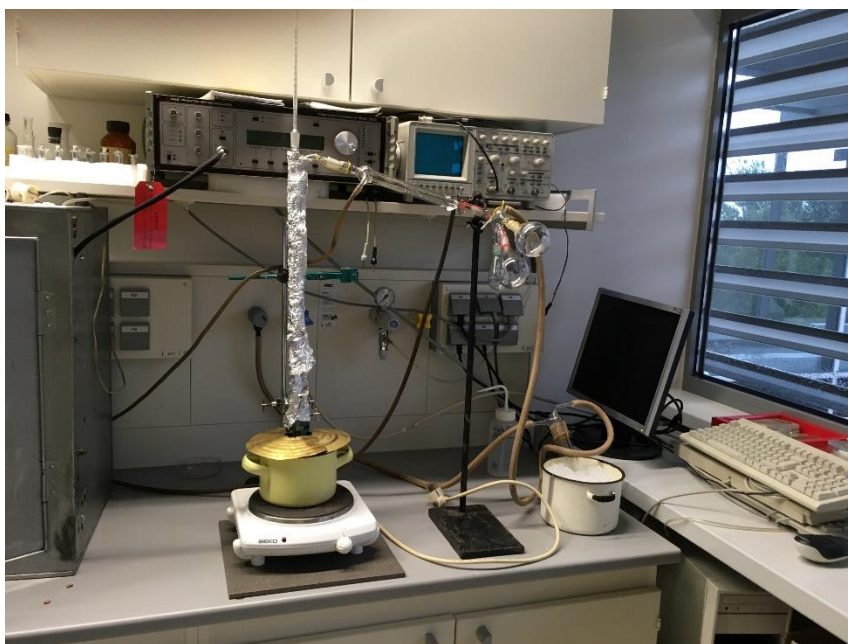
Joonis 5. Mõõterakk.

Tööelektroodina kasutati hea elektrijuhtivusega ja keemiliselt suhteliselt inertset materjali 1,0 mm läbimõõduga kuldtraati (Goodfellow), mille tööpindala oli ca 0,2 cm². Võrdluselektroodina kasutati kaaliumkloriidi küllastunud lahusega täidetud hõbe-hõbekloriidelektroodi (Ag/AgCl küll. KCl, $E = 0,241$ V vs normaalvesinikelektrood) ning abielektroodina suure mahtuvusega grafiitpulka (tsüklilises voltamperomeetrias) või silindrilist nikkelelektroodi (kronopotsiomeetrias).

3.2 Kasutatud reaktiivid ja lahused

Polüpürroolkilede sünteesiks kasutati pürrooli, mida oli eelnevalt destilleeritud alandatud rõhul inertses atmosfääris (Joonis 6). Elektrolüüdi lahuste valmistamiseks kasutati naatriumbenseensulfonaati (NaBzSO_3), naatrumperkoloraati (NaClO_4), naatrumnitraati (NaNO_3), kaltsiumnitraati ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ja naatrumsulfaati (Na_2SO_4), mis olid analüütiliselt puhtad (Sigma Aldrich). Soolade kaalumiseks kasutati analüütilist kaalu (Scaltec) täpsusega 0,01 g ning kõikide lahuste valmistamiseks MilliQ+ vett.

Sünteesilahus valmistati vahetult enne sünteesi ning koosnes 0,1 M pürrooli ja 0,1 M NaBzSO_3 lahusest. Polüpürrooliga modifitseeritud elektroodi elektrookeemiliste omaduste uurimiseks valmistati NaClO_4 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 vesilahused kontsentratsioonidega 0,1 M; 0,5 M; 1 M; 1,5 M; 2 M; 3 M kui soola lahustuvus toatemperatuuril seda lubas. Na_2SO_4 lahustuvus toatemperatuuril ei olnud piisav ning seetõttu piirduti antud mõõtelahuse puhul kontsentratsioonidega 0,1 M ja 0,5 M.



Joonis 6. Pürrooli destilleerimisseade.

3.3 Katsete läbiviimine

Enne katsete läbiviimist pesti rakud kuuma kontsentreeritud väävelhappega, millele oli lisatud natuke 30%-list vesinikperoksiidi lahust. Rakke loputati happe lahusega vähemalt 3 korda, millele järgnes raku loputamine destilleeritud veega 6-7 korda. Lõpetuseks loputati rakke omakorda 6-7 korda MilliQ+ veega. Katsete vahelisel ajal olid rakud täidetud MilliQ+ veega.

Tööelektrood puhastati vahetult enne polümeeri sünteesi. Selleks kuumutati elektroodi gaasipõleti leegis niikaua, kuni kogu orgaaniline aine oli põlenud. Seejärel puhastati elektroodi elektrokeemiliselt 0,1 M väävelhappe lahuses ning lõõmutati uuesti gaasipõleti leegis. Peale seda loputati elektroodi MilliQ+ veega ning fikseeriti elektroodi pindala, kasutades teflonist rüüsi ning pikkuse määramiseks nihikut täpsusega 1 mm. Lõpetuseks loputati elektrood uuesti MilliQ+ veega ning asetati kohe valmis pandud sünteesirakku.

Kile elektrokeemilise sünteesi läbiviimiseks valmistati kõigepealt sünteesilahus 50 ml mõõtkolbi. Selleks valati kolbi 0,1 M NaBzSO₃ lahust, puhuti läbi argooni (Ar) ning lisati destilleeritud pürrool. Inertgaasi keskkonda kasutati selleks, et vältida pürrooli keemilist oksüdatsiooni, mis mõjutaksid sünteesitud kile omadusi. Saadud lahus valati seejärel sünteesiraku tööelektroodi ruumi. Võrdluselektroodi ruum täideti 0,1 M NaBzSO₃ lahusega.

Polüpürrooli süntees toimus 100 sekundit, konstantsel voolutugevusel ($I = 800 \mu\text{A}$). Saadud sünteesikõver salvestati, et võrrelda tekkinud kilede sarnasust. Kõikide kilede sünteesiks kasutati voolutihedust 4 mA/cm^2 . Sünteesi laeng oli $0,4 \text{ C/cm}^2$, mis kirjanduse andmete põhjal tekitab kile paksusega $1 \mu\text{m}$, kui sünteesi saagis on 100 % [42].

Tekkinud polüpürrooliga modifitseeritud elektrood loputati hoolikalt MilliQ+ veega, et vältida sünteesilahuse mõõterakku kandumist ning asetati valmis pandud mõõterakku. Mõõteraku valmis seadmiseks täideti rakk elektrolüüdi lahusega ning juhiti lahuse alt läbi argooni vähemalt 10 minutit, et vältida õhuhapniku mõju redoksprotsessidele. Enne kile mõõterakku asetamist muudeti argooni juurdepääsu nii, et mõõtmiste ajal siseneks argoon mõõterakku lahuse kohalt ja ei loksutaks mõõtelahust.

Tsüklilise voltamperomeetria programmid olid seatud nii, et kõigepealt hoiti potentsiaali +400 mV juures 10 minutit, et kile ümberdopeerida (BzSO₃⁻ ionide väljavahetamine mõõtelahuse aniooni vastu) ja muuta protsessi pöördumaks [43]. Hoidmisele järgnes potentsiaali laotus kiirusega 5 mV/s, uuesti hoidmine 10 minutit +400 mV juures, millele järgnesid vaheldumisi hoidmisega potentsiaali laotused kiirustega 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s ja 50 mV/s. Skaneeritavaks potentsiaalide vahemikuks valiti +400 mV kuni -900 mV, et vältida kõrvalreaktsioonide esinemist ja polümeeri üleoksüdeerimist.

Kõiki mõõtmisi korrati vähemalt kaks korda, nii et saadi kolm ligikaudu kokkulangevat tulemust. Andmete analüüsimiseks kasutati kolme katse keskmist mõõtetulemust.

3.4 Andmete töötlemine

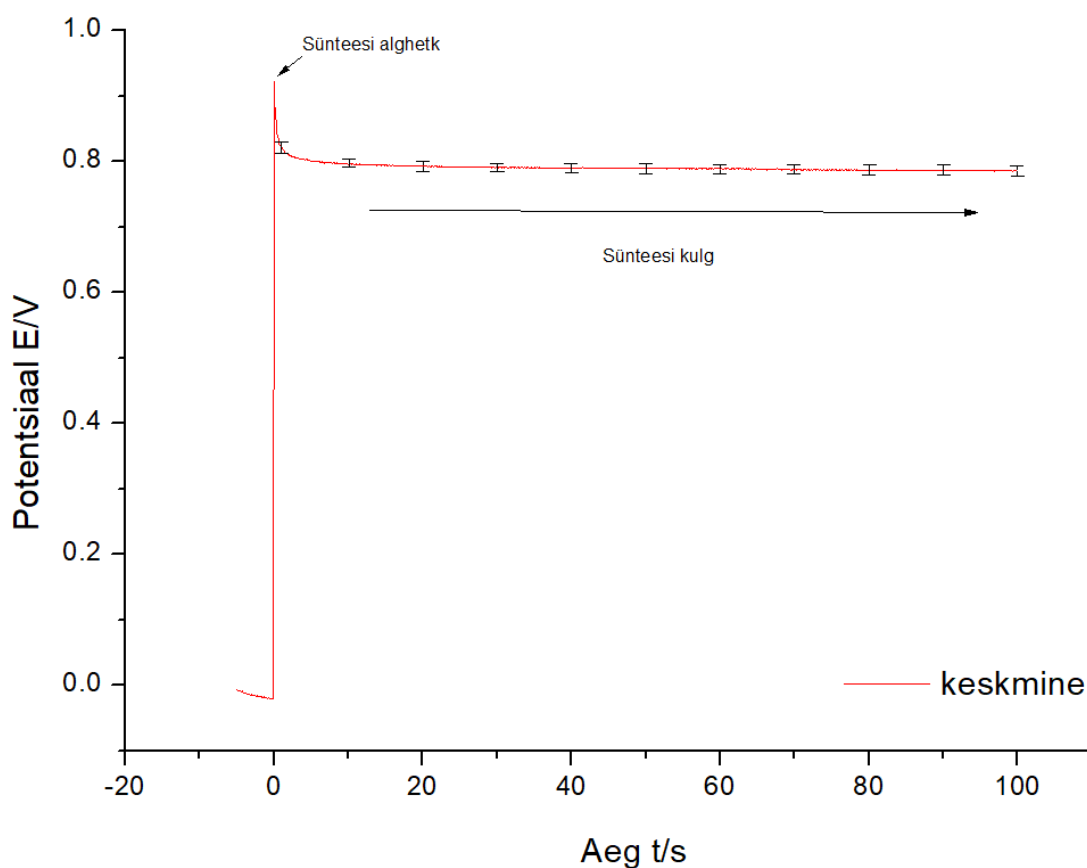
Andmete esmaseks analüüsiks kasutati programmi Origin. Selleks imporditi ühe katse keskmised mõõtetulemused rakendusse, tähistati tulbad ning arvutati voolutihedus mA/cm² (voolutugevus*1000/0,2) ja mahtuvus (voolutihedus/laotuskiirus). Sama programmi abil arvutati tsükleerimisel oksüdeerimiseks ja redutseerimiseks kulunud laenguhulk (vastavalt Q_{ox} ja Q_{red}), mille tulemused kopeeriti Microsoft Excel'isse ja arvutati efektiivne dopeerimisaste (f_e). Efektiivse dopeerimisastme arvutamiseks kasutati valemit 1 ning eeldati, et polümeeri süntees toimus sajaprotsentiliselt. Valemis kasutatud Q_d on sünteesi laenguhulk.

$$f_e = \frac{2Q_{red}}{(Q_d - Q_{red})} \quad (1)$$

Erinevate mõõtelahuste katseandmete võrdlemiseks kopeeriti sama laotuskiiruse ja elektrolüüdi lahuse kontsentratsiooniga katsete voolutihedused ja mahtuvused. Antud andmete abil koostati erinevad graafikud, mida võrreldi omavahel ning formuleeriti järeldused. Osa graafikuid tuli segava müra tõttu eelnevalt siluda.

4 Tulemused ja arutelu

Elektrokeemilise sünteesi läbiviimine oli kõikides katsetes standardiseeritud. Reprodutseeritavuse kontrolliks võrreldi redutseerimiseks kulunud laenguhulkasid (arvutati CV-kõveratest), mis ei erinenud üksteisest väga palju. Sellest võime järeldada, et sünteesitud polüpürroolkiled olid sarnaste omadustega ning seetõttu omavahel võrreldavad. Sellele väitele annavad kinnitust konstantsel voolutihedusel saadud sünteesi graafikud. Joonisel 7 on toodud keskmistatud (tüüpiline) sünteesikõver 0,1 M pürrooli ning 0,1 M naatriumbenseensulfonaati sisaldavas lahuses, sünteesi voolutiheduseks oli 4 mA/cm^2 .



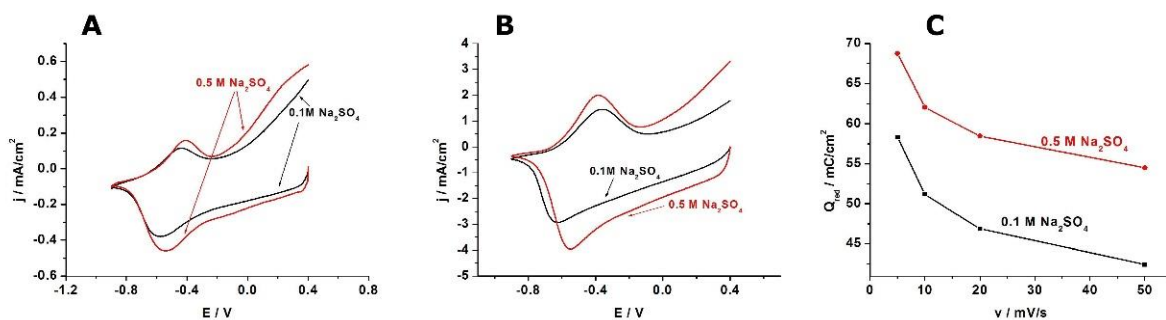
Joonis 7. Galvanostaatiliselt sünteesitud PPy/BzSO₃ kilede sünteesikõverad.

Varasemad uuringud on näidanud, et ümberdopeerimisel algselt aromaatsete dopantidega dopeeritud polüpürroolkilede aktiivsus kasvab märgatavalt 0,1 M naatriumkloriidi, naatriumnitraadi, naatriumperkloriidi ja naatriumsulfaadi vesilahuses. Samas kinnitavad antud uurimuse röntgen-mikroanalüüsist arvatud andmed, et paksemate kilede (paksus 1 μm) korral ümberdopeerimine pole täielik ning mingi osa kilest ei võta osa redoksprotsessist ning

pole elektrokeemiliselt aktiivne [43]. Antud bakalaureusetöö üheks eesmärgiks oligi uurida, kuidas mõjutab mõõtelahuse kontsentratsiooni muutmine algselt benseensulfonaataniooniga (BzSO_3^-) dopeeritud polüpürroolkilede elektrokeemilisi omadusi.

Kuna varasemad elektrokeemilised mõõtmised on näidanud, et aromaatsede dopantidega dopeeritud kilede redoksaktiivsus oli kõige suurem pärast ionide väljavahetamist 0,1 M sisaldavas Na_2SO_4 -lahuses, siis valiti esimeseks mõõtelahuseks naatriumsulfaadi vesilahus, mille kontsentratsiooni muudeti [43].

Naatriumsulfaadi kontsentratsiooni mõju PPy/BzSO₃ kile redoksomadustele ja ionide liikumisele uuriti ainult kahel erineval kontsentratsioonil, sest kõrgema kontsentratsiooniga vesilahust kui 0,5 M polnud võimalik valmistada naatriumsulfaadi kesise lahustuvuse tõttu. Tüüpilised tsüklilise voltamperomeetria voltamperogrammid 0,1 M ja 0,5 M Na_2SO_4 vesilahuses on toodud joonisel 8.



Joonis 8. PPy/BzSO₃ kile CV-kõverad erineva kontsentratsiooniga Na_2SO_4 vesilahuses laotuskiirusel 5 mV/s (pilt A) ning 50 mV/s (pilt B). Pildil C on laotuskiiruse ning lahuse kontsentratsiooni mõju redutseerimiseks kulunud laenguhulgale (Q_{red}).

Jooniselt 8 on näha segasüsteemset käitumist - redutseerumise ja oksüdeerumise käigus võtavad laengu tasakaalustamisest osa nii mõõtelahuses olevad katioonid (naatriumioonid) kui anioonid (sulfaatioonid). Redutseerumisel esineb CV-kõveratel lai redutseerumise piik, mis saavutab maksimumi ligikaudu -0,6 V-i juures ning on seotud katioonide sisenemisega kilesse. Oksüdeerumisel on katiooni ($\sim -0,4$ V) ja aniooni piik selgelt eristatavad. Oksüdeerumisel alates potentsiaalst -0,1 V-ti liikudes positiivsete potentsiaalide suunas toimub sulfaatioonide sisenemine PPy/BzSO₃ kilesse.

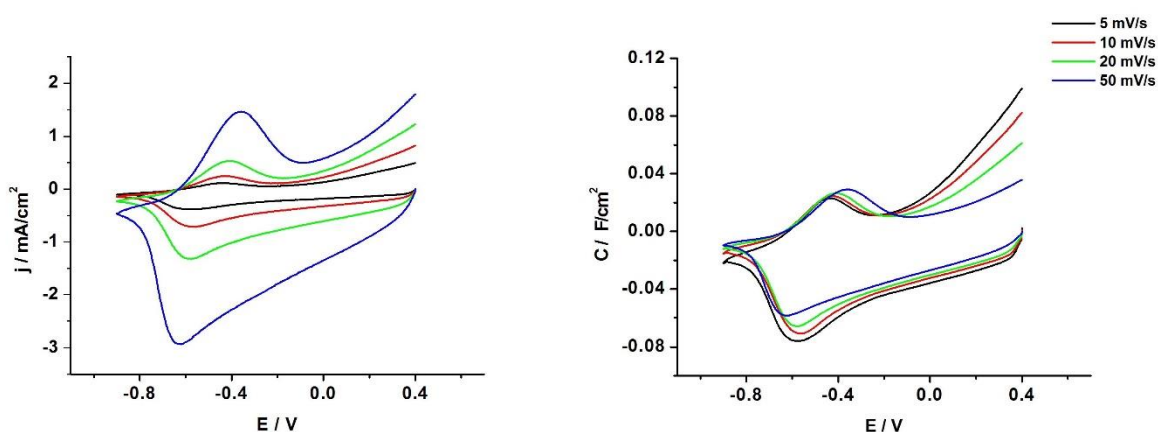
CV-kõverate kuju oluliselt ei muutu mõõtelahuse kontsentratsiooni kasvades, mis tähendab seda, et katioonide ja anioonide vahetamine mõõtelahuse kontsentratsiooni kasvades 0,1 M-lt 0,5 M-le laengu tasakaalustamisel oluliselt ei ole muutunud. Suurenenud on veidi anioonide roll ja ühes sellega ka katioonide osavõtt laengu tasakaalustamise protsessist, mistõttu on mõnevõrra

parem PPy/BzSO₃ kile redoksaktiivsus ja protsessi pöördumus kõrgema kontsentratsiooniga mõõtelahuses. Kõrgema kontsentratsiooniga lahuses on oksüdeerumisel CV-kõverate piigid nihutatud negatiivsete potentsiaalide suunas ning redutseerumisel positiivsete potentsiaalide suunas, mis viitab sellele, et ioonid on kergemini kättesaadavad laengu tasakaalustamise tagamisel.

Redutseerumiseks kulunud laenguhulk kasvas kontsentratsiooni tõstmisel 0,1 M-lt 0,5 M-le laotuskiirusel 5 mV/s 15 % võrra. Teistel laotuskiirustel kasvas redutseerumiseks kulunud laenguhulk mõõtelahuse kontsentratsiooni kasvades veidi rohkem, vastavalt 18-20 % võrra. Laotuskiiruse kasvades langeb polüpürroolkile redutseerumiseks kulunud laenguhulk vähem kõrgema kontsentratsiooniga mõõtelahuses, vastavalt 21 % ja 27 % võrra.

Juhtivate polümeeride struktuuri ja ionide liikuvuse hindamiseks muudeti elektrokeemiliste mõõtmiste käigus süsteemi laotuskiirust ning jälgiti tekkinud voltamperogrammide kuju muutust. Tüüpilised PPy/BzSO₃ kile CV-kõverad 0,1 M Na₂SO₄-lahuses on toodud joonisel 9 (vasakul). Laialdasemalt on leidnud kasutust aga pseudomahtuvuskõverad joonisel 9 (paremal), mille korral kõik kõverad on taandatud samale laotuskiirusele [44].

Taandatud kõveratelt on selgeimini näha polümeerkile käitumine redoksprotsessis ning ionide liikumise muutus laotuskiiruse kasvamisel. Antud juhul on nii katioonide kui ka anioonide liikumine kõrgemal laotuskiirusel polümeeris takistatud, mistõttu kahanevad nii oksüdeerumiseks kui ka redutseerumiseks kulunud laenguhulgad (võrdle sõltuvusi joonisel 8 C) ning langeb redoksmahtuvus (vaata joonis 9 paremal).



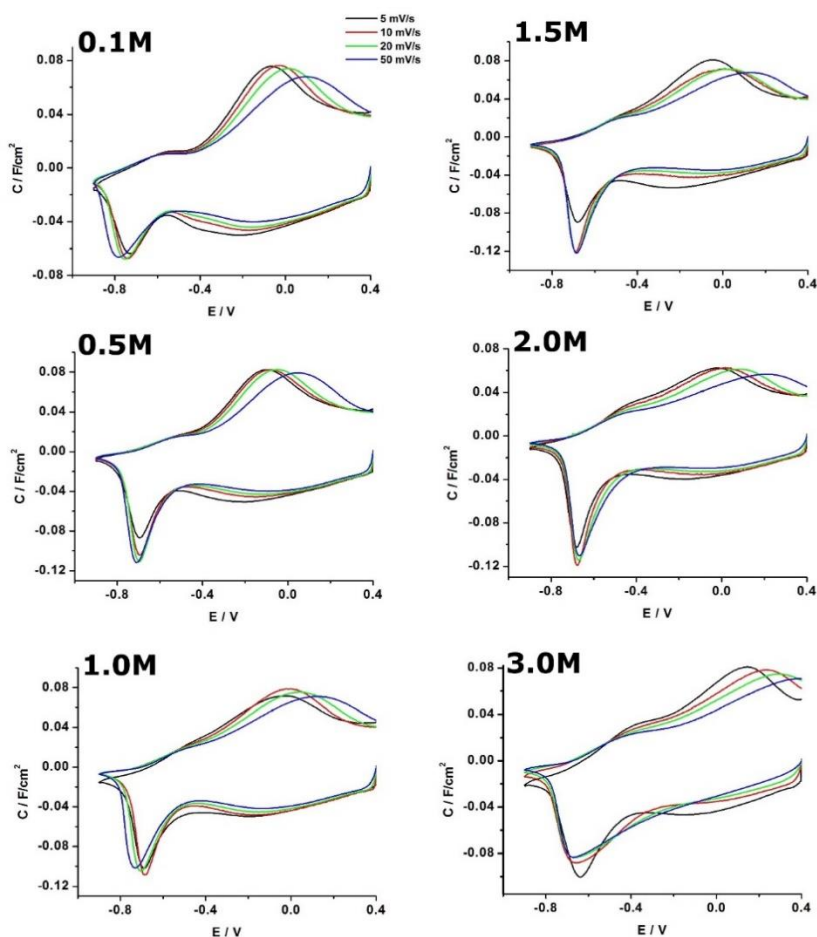
Joonis 9. Laotuskiiruse (näidatud joonisel) mõju ionide liikuvusele PPy/BzSO₃ polümeerkiles. Mõõdetud 0,1M Na₂SO₄ vesilahuses (taandamata kõverad vasakul ja taandatud kõverad paremal).

Võrreldes varasemate uuringute röntgen-mikroanalüüsi andmetest arvatatud dopeerimisastmeid (0,40 - 0,43) [42] antud uurimuse käigus tsüklilise voltamperomeetria andmetest

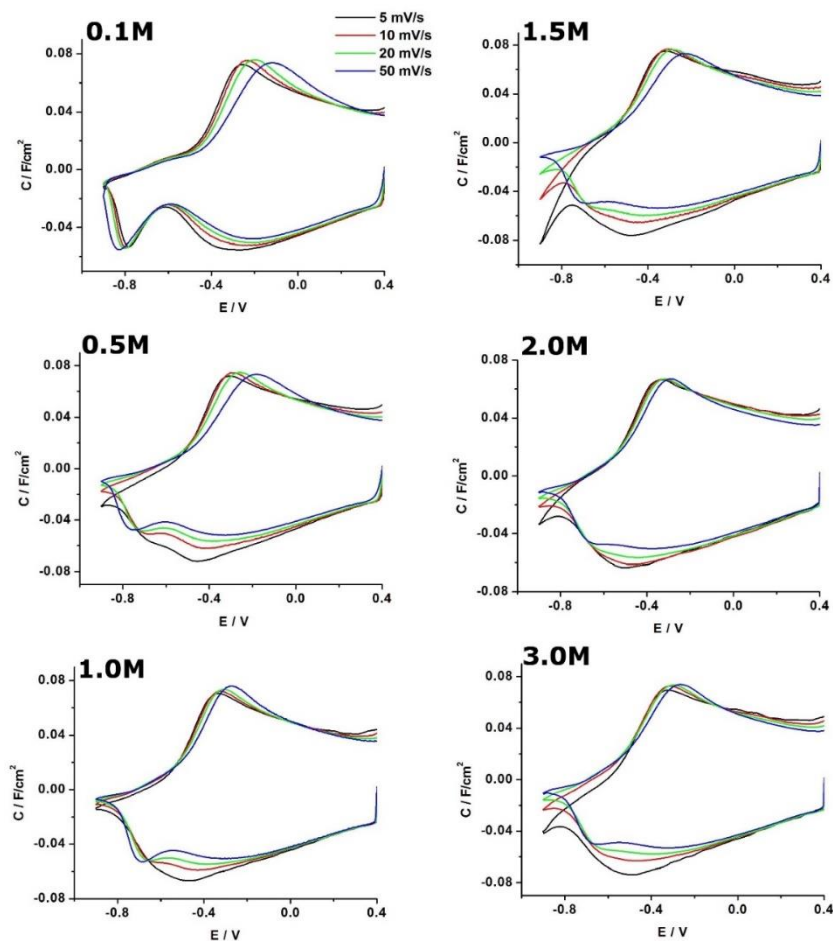
arvutatud elektrokeemiliste dopeerimisastmetega ($\sim 0,42$) võib väita, et kõrgema kontsentratsiooniga mõõtelahuses tagatakse kile täielik osavõtt redoksprotsessist naatrumsulfaadi vesilahuses laotuskiirusel 5 mV/s.

Mõnevõrra vastuolulisemad tulemused saadi PPy/BzSO₃ kilede elektrokeemiliste omaduste uurimisel erineva kontsentratsiooniga naatriumperkloraaati ja naatriumnitraati sisaldavates vesilahustes. Huvitavad tulemused võivad olla tingitud eksperimendi läbiviimisel tehtud vigadest või kile osalisest lahti löömisest elektroodi pinnalt, mistõttu kadus kontakt elektroodi ja polümeerkile vahel ning redoksaktiivsus langes. Täpsemate hinnangute andmiseks vajavad mõned mõõtmistulemused lisa paralleelkatseid.

Laotuskiiruse mõju kõverate kujule erineva kontsentratsiooniga naatriumperkloraaadi (NaClO₄) vesilahustes võtab kokku joonis 10 ja naatriumnitraadi (NaNO₃) korral joonis 11.



Joonis 10. PPy/BzSO₃ kile pseudomahtuvuskõverad erineva kontsentratsiooniga (näidatud joonisel) NaClO₄ vesilahuses.



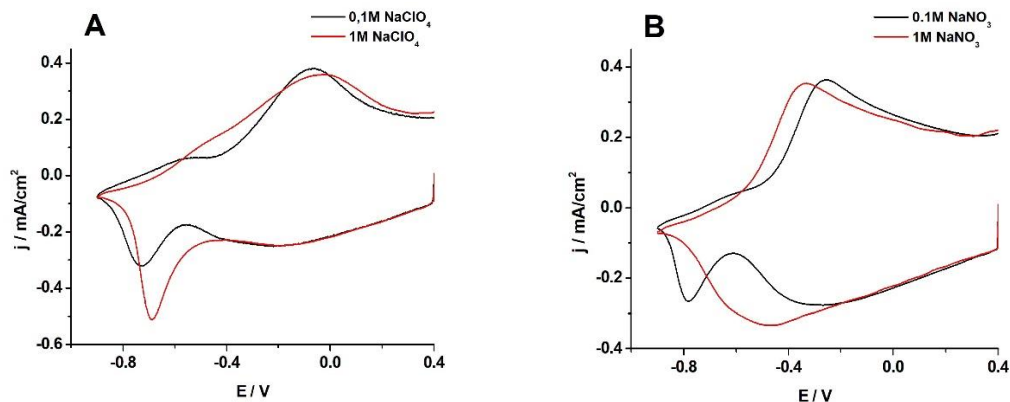
Joonis 11. PPy/BzSO₃ kile pseudomahtuvuskõverad erineva kontsentratsiooniga (toodud joonisel) NaNO₃ vesilahuses.

Joonisel 10 olevate kõverate võrdlemisel näeb samuti segasüsteemilist käitumist, kus redutseerumise ja oksüdeerumise käigus võtavad laengu tasakaalustamisest osa nii mõõtelahuses olevad katioonid (naatriumioonid) kui ka anioonid (perkloraatioonid). Samas on katioonide roll laengu tasakaalustamisel olulise tähtsusega kõikide kontsentratsioonide korral. Märksa väiksem on katioonide osavõtt laengu tasakaalustamise protsessist naatriumnitraati sisaldavas lahuses (vaata joonis 11), kus kontsentratsiooni kasvades katiooni piik (0,1 M mõõtelahuse voltamperogrammil vahemus -0,6 V...-0,9 V) redutseerumisel väheneb.

Mõnevõrra paremini on näha ionide rollide muutus mõõtelahuse kontsentratsiooni kasvamisel joonistel 12 ja 13, kus kontsentratsioonide erinevus on kümnekordne. Kontsentratsiooni kasvades nihkub redutseerumiskiik positiivsemate ning oksüdeerumiskiik negatiivsemate potentsiaalide suunas, mis tähendab seda, et polümeeri redutseerumis- ja oksüdeerumisprotsessid on veidi lihtsustunud, sest ioonid on kergemini kättesaadavad. Ilmselt

on kõrgema kontsentratsiooniga elektrolüüdi vesilahuses avanenud polümeerkiles tsentrid, mis varem elektrokeemiliselt aktiivsed ei olnud, sest ioonid ei pääsenud ligi.

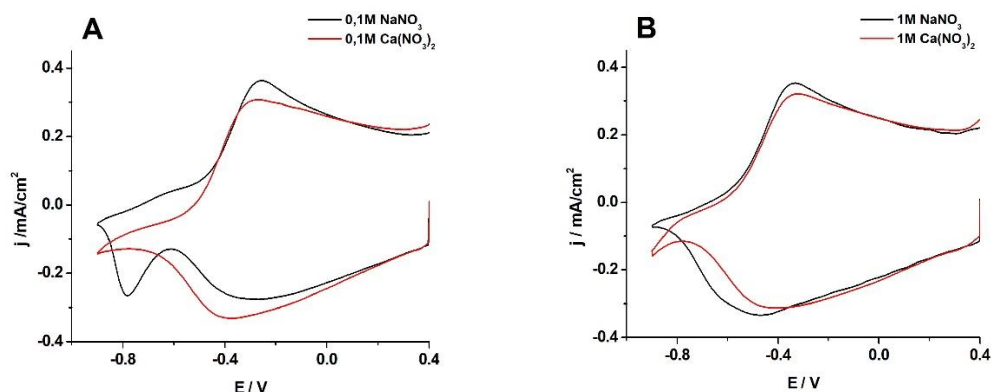
Redutseerumisel ja oksüdeerumisel leiavad kõige suuremad muutused aset negatiivsete potentsiaalide alas kui mõõtelahuse kontsentratsiooni suurendada. Ennekõike on tegu katioonide liikumisega, kuid tegemist võib olla ka sega protsessiga kus anioonid väljuvad kilest ja katioonid sisenevad kilesse.



Joonis 12. NaClO_4 -lahuse (pilt A) ja NaNO_3 -lahuse (pilt B) kontsentratsiooni mõju ionide liikuvusele PPy/BzSO₃ polümeerkiles laotuskiirusel 5mV/s.

Katioonide erinevat käitumist redoksprotsessis kontsentratsiooni kasvades on näha joonisel 13. Kahelaengulised kaltsiumioonid ei ole võimelised negatiivsete potentsiaalide alas (-0,6 V-st kuni -0,9 V-ni) polümeerkilesse sisenema, mistõttu väikesed ja hästi liikuvad nitraatioonid tagavad valdava osa laengu tasakaalustamise protsessist oksüdeerumise ja redutseerumise käigus.

Vesilahuses on kaltsiumioonid naatriumioonidest rohkem hüdraatunud, mistõttu nende mõõtmed on suuremad ja liikuvus kehvem. Polümeeri sisenedes peavad katioonid osaliselt või täielikult loovutama osa oma „veemantlist“, mis on aga energeetiliselt ebasoodne. Hüdraatunud ionide sisenemine polümeerkilesse toob alati kaasa polümeeri pundumise ning sageli vähese aktiivsuse kasvu – eriti kui katioonid on sisenenud kilesse. Sageli võib aga pundumise tulemusena kaduda hea kontakt elektroodi ja polümeermatejali vahel, mis viib redoksaktiivsuse osalise või täieliku languseni. Sama nähtus leidis aset nii mõnegi katse korral, kui katioonid üritasid polümeeri siseneda.



Joonis 13. PPy/BzSO₃ kile CV-kõverad laotuskiirusel 5 mV/s, NaNO₃ ja Ca(NO₃)₂ vesilahuses kontsentratsioonil 0,1 M (pilt A) ja 1 M (pilt B).

Madalamal potentsiaalil kui -0,8 V hakkasid Ca(NO₃)₂-lahuses aset leidma kõrvalprotsessid. Tegemist oli vesiniku katoodse eraldumisega, mis paistis esmapilgul kahtlasena, sest antud sool (Ca(NO₃)₂) vesilahuses ei hüdrolüüsu ja nii ei tohiks ta vesilahuses tekitada happelist keskkonda, mille tulemusena saaks vesinik hakata katoodil varem eralduma.

Üldine reegel on, et mida happelisem on lahus, seda rohkem on vesiniku katoodne eraldumine nihutatud positiivsete potentsiaalide suunas. Värskest valmistatud NaNO₃ ja Ca(NO₃)₂ vesilahuste pH peaks olema ligikaudu neutraalne (kui jätta arvestamata CO₂ lahustumine), kuid lähemal kontrollimisel tuvastati, et sool ei olnud analüütiliselt puhas. Ilmselt sisaldas sool veidi hapet HNO₃ ning seetõttu oli lahuse pH ligikaudu 5. Happelise keskkonna tekkimine raku pesemisest tingitud vigadest välistati, tehes mitmeid kontrollkatseid.

Kõikide mõõtelahuste puhul on näha, et laotuskiiruse kasvades nihkuvad katioonidega seotud piigid negatiivsete potentsiaalide suunas ja oksüdeerumiskiigi maksimumid positiivsemate potentsiaalide suunas (vaata joonis 10 ja 11), mis tähendab seda, et suuremal laotuskiirusel on ionide liikuvus osaliselt takistatud. Laotuskiiruse kasvades väheneb aeg, mis on antud ionidele laengu tasakaalustamiseks.

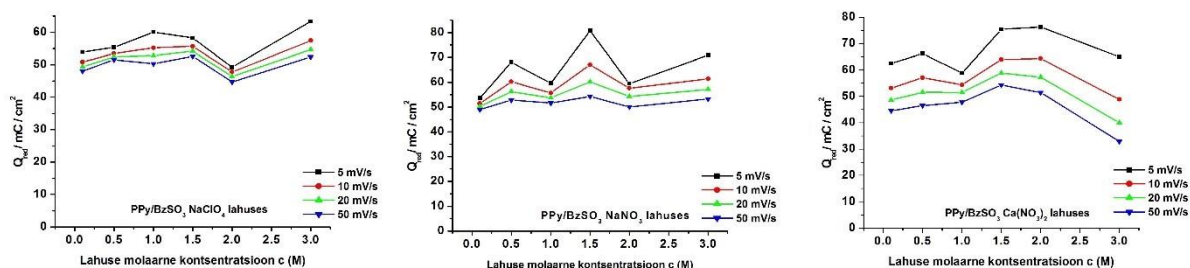
Joonistel 10 ja 11 olevate kõverate analüüsimisel saadud osalised andmed on koondatud tabelisse 1 ning nende põhjal koostati graafikud joonisel 14.

Tabel 1. Efektiivne dopeerimisaste (f_e) erinevate kontsentratsioonidega elektrolüütide vesilahustes laotuskiirusel 5 mV/s.

Elektrolüüdid	Mõõtelahuse kontsentratsioon					
	0,1M	0,5M	1,0M	1,5M	2,0M	3,0M
NaClO ₄	0,31	0,32	0,35	0,34	0,28	0,38
NaNO ₃	0,31	0,41	0,35	0,50	0,35	0,43
Ca(NO ₃) ₂	0,37	0,39	0,35	0,46	0,47	0,39

Tabelis 1 ja joonisel 14 on näha, et redoksaktiivsus on mõnevõrra suurem kõrgema kontsentratsiooniga elektrolüütide lahustes. Mõõtelahuse kontsentratsiooni kasvades 0,1 M-lt 0,5 M-le mõõtetulemustest arvatud efektiivsed dopeerimisastmed suurenevad.

NaClO₄-lahuse puhul on näha ka edaspidist aktiivsuse kasvu elektrolüüdi lahuse kontsentratsiooni kasvades. Katseandmete võrdlemisel selgus, et naatrumperklooraadi mõõtelahuse efektiivne dopeerimisaste ei lange kokku analüütilise dopeerimisastmega isegi kontsentratsiooni tõstmisel 30 korda, mistõttu võib väita, et perklooraatioonidega ümberdopeeritud kiles leidub kohti, mis redoksprotsessist osa ei võta, sest anioonide liikuvus on takistatud ning polümeer jääb redutseerumise käigus osaliselt oksüdeeritud olekusse. Sellised kohad võivad olla seotud ka välja vahetamata aromaatsete dopantidega, kuid sellele väitele peaksid kinnitust andma ka keemilise analüüsi andmed.



Joonis 14. Redutseerumiseks kulunud laenguhulkade (Q_{red}) sõltuvus elektrolüütide lahuste kontsentratsioonist erinevatel kiirustel (toodud joonisel).

NaNO₃ ja Ca(NO₃)₂ lahuse puhul on asi keerulisem. Naatriumnitraadi 1 M ja 2 M mõõtelahuse korral efektiivne dopeerimisaste langeb. Kaltsiumnitraadi vesilahuse kontsentratsiooni kasvades polümeeri redoksaktiivsus alguses kasvab, saavutades 1,5 M - 2 M lahuse juures maksimum aktiivsuse, kuid seejärel langeb. Samasugust polümeeri käitumist on täheldatud NaNO₃-lahuse puhul, kus elektrolüüdi kontsentratsiooni tõstmisel 1 M-lt kõrgemale polümeeri aktiivsuses suuri muutusi ei täheldatud [26].

Aktiivsuse languse põhjuseks võib olla polümeeri struktuuri kahjustumine suurte hüdraatunud katioonide polümeeri sisenemisel, mis omakorda takistab väikeste ja paremini liikuvate nitraatioonide polümeeri sisenemist ja väljumist. Samas hakkavad kõrgema kontsentratsiooniga elektrolüütide vesilahustes ioonid juba ise üksteise liikumist rohkem mõjutama ja sellega seoses ka takistama.

Oksideerumiseks ja redutseerumiseks kulunud laenguhulkade võrdlemisel selgub, et kõige paremini pöörduvad süsteemid tekivad nitraatioone sisaldavates lahustes NaNO_3 ja $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, sest $Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$ tulemused erinevad üksteisest kõige enam. Kõikide mõõtelahuse puhul on märgata protsessi pöörduvuse langust lahuse kontsentratsiooni kasvades, mis võib olla tingitud suuremast vastastikmõjust ioonide vahel.

5 Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida PPy/BzSO₃ polümeerkile elektrokeemiliste omaduste sõltuvust mõõtelahuse kontsentratsioonist ning hinnata erinevate ionide rolli polümeeri oksüdeerimisel ja redutseerimisel.

Aromaatsete dopantidega polüpürroolkiled sünteesiti elektrokeemiliselt konstantsel voolutihedusel (4 mA/cm²), sünteesi laenguga 400 mC/cm², nii et kõik tekkinud kiled olid 1 µm paksusega. Kilede redoksomaduste uurimiseks kasutati tsüklilist voltamperomeetrilist meetodit. Mõõtelahused valmistati erineva suurusega ioone sisaldavatest elektrolüüdi vesilahustest (NaClO₄, NaNO₃, Ca(NO₃)₂, Na₂SO₄).

Katsetulemused näitasid, et sünteesitud polümeerahela laengu tasakaalustamisest naatriumi sisaldavates elektrolüüdi lahustes redutseerumise ja oksüdeerumise käigus võtavad osa nii mõõtelahuses olevad katioonid kui anioonid. Kaltsiumi iooni kõrgema laengu ja suuremate mõõtmete tõttu esineb Ca(NO₃)₂ vesilahuses peamiselt ühesüsteemne käitumine ja polümeeri stabiliseerimisest redoksprotsessis võtavad osa ainult nitraatioonid.

Mõõtelahuse kontsentratsiooni kasvades ionide rollid tsükleerimise käigus muutuvad. Tõstes lahuse kontsentratsiooni tõuseb katiooni roll NaClO₄ vesilahuses. Vastupidist käitumist on näha NaNO₃ sisaldavas elektrolüüdi lahuses, kus kontsentratsiooni kasvades 0,1 M-lt 3 M-le katioonide roll kahaneb. Na₂SO₄-lahuses katiooni ja aniooni vahekord polümeeri redoksprotsessis ei muutu. Kontsentratsiooni kasvades sulfaatioonide osatähtsus süsteemi tasakaalustamisel suureneb ning sellega ka naatriumioonide oma.

Benseensulfonaatioonidega dopeeritud polüpürroolkilede redoksaktiivsus kasvab kõikides elektrolüüdi lahustes kontsentratsiooni tõstmisel 0,1 M-lt 0,5 M-le. Edasisel kontsentratsiooni tõstmisel tekivad raskemini tõlgendatavad, kohati vastuolulised tulemused. Huvitavad katseandmed võivad olla tingitud eksperimendi läbiviimisel tehtud vigadest või kile osalisest lahti löömisest elektroodi pinnalt, mille tõttu kadus kontakt tööelektroodi ja polümeerkile vahel ning redoksaktiivsus langes. Täpsemate hinnangute andmiseks on vaja teha lisamõõtmisi.

6 Summary

The connection between electrolyte solution concentration and electrochemical properties of polypyrrole films doped with benzenesulfonate ions

Anne Mari Kääp

The aim of this Bachelor's thesis was to examine the relation between the concentration of the measurement solution and electrochemical properties of PPy/BzSO₃ polypyrrole films and to also analyze the role of different ions during polymer oxidation and reduction.

Polypyrrole films doped with aromatic dopants were synthesized at a constant current density (4 mA/cm²) with total electrodeposition charge 400 mC/cm², so that all formed films had the thickness of 1 µm. For analyzing the redox properties of polypyrrole films cyclic voltamperometry was used. Measurement solutions were prepared by using aqueous electrolyte solutions (NaClO₄, NaNO₃, Ca(NO₃)₂, Na₂SO₄) which contain different size ions.

The results of the conducted experiment revealed that in electrolyte solutions containing sodium ions, both cations and anions take part in the charge balancing process of the polymer chain while reducing and oxidizing the polymer. Because of the higher charge and the bigger size of the calcium ion, mainly one-sided behaviour occurs in Ca(NO₃)₂ aqueous solutions and only nitrate ions participate in stabilizing the polymer during the redox process.

During cycling, the increase of concentration in a measurement solution changes the roles of ions. Raising the concentration of the solution, the cation role increases in NaClO₄ aqueous solutions. Reversed behaviour is seen in electrolyte solutions which contain NaNO₃. Concentration growth from 0.1 M to 3 M causes shrinking of the cation's role. In Na₂SO₄-solutions cation and anion proportions do not change in the redox process. The importance of sulfonate ions and sodium ions grows when the solution concentration increases.

Redox activity of polypyrrole films doped with benzenesulfonate ions grows in all electrolyte solutions when rising the concentration from 0.1 M to 0.5 M. Further concentration increases reveal results which are harder to interpret and sometimes even controversial. The interesting test results may be caused by the mistakes made in the experiment or because of the film breaking apart from the electrode surface whereby the contact between the working electrode and the polymer film disappeared and redox activity decreased. For further assessments, additional measurements must be made.

7 Kasutatud kirjandus

1. C.K. Chiang, C.R. Fincher, J.Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Physical Review Letters*. 40 (1978) 1472.
2. G.H. Fredrickson, Theoretical profits, *Nature Materials*. 7 (2008) 261.
3. T.F.A. Greef, E.W. Meijer, Supramolecular polymers, *Nature*. 453 (2008) 171.
4. A. Kassim, Z.B. Basar, E. Mahmud, Effects of preparation temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer, *Journal of Chemical Sciences*. 114 (2002) 155.
5. A.N. Zelikin, D.M. Lynn, J. Farhadi, I. Martin, V. Shastri, R. Langer, Erodible Conducting Polymers for Potential Biomedical Applications, *Angewandte Chemie International Edition*. 41 (2002) 141.
6. G.M. Spinks, A.J. Dominis, D.E. Tallman, G.G. Wallace, Electroactive conducting polymers for corrosion control, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 6 (2002) 85.
7. J.G. Martinez, T.F. Otero, E. Jager, Effect of the electrolyte concentration and substrate on conducting polymer actuators, *Langmuir*. 30 (2014) 3894.
8. C. Jin, F. Yang, W. Yang, Electropolymerization and ion exchange properties of a polypyrrole film doped by para-toluene sulfonate, *Journal of Applied Polymer Science*. 101 (2006) 2518.
9. G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale, Conductive electroactive polymers. *Intelligent Materials Systems*, Vol 3, CRC Press LLC, Boca Raton, London, New York and Washington D.C., 2003, pp. 1-91.
10. T. Raudsepp, M. Marandi, T. Tamm, V. Sammelselg, J. Tamm, Redoping — A simple way to enhance the redoxcapacity of polypyrrole films, *Electrochemistry Communications*. 12 (2010) 1180.
11. T. Raudsepp, M. Marandi, T. Tamm, V. Sammelselg, J. Tamm, Study of the factors determining the mobility of ions in the polypyrrole films doped with aromatic sulfonate anions, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 3828.
12. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007, pp. 351-355.
13. O. Loog, H. Timotheus, J. Järv, *Orgaanilised polümeerid: õpik kõrgkoolidele*, Tartu Ülikooli Kirjastus, Tartu, 2012, pp. 104-105.

14. H.L. Ricks-Laskoski, L.J. Buckley, Twenty-year aging study of electrically conductive polypyrrole films, *Synthetic Metals*. 156 (2006) 417.
15. W. Gerhartz, H.T. Davis, H.J. Arpe, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A21, Wiley-VCH, Germany, 1996, p. 431.
16. T.V. Vernitskaya, O.N. Efimov, Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications, *Russian Chemical Reviews*. 66 (1997) 443.
17. K. Imanishi, M. Satoh, Y. Yasuda, R. Tsushima, S. Aoki, The effects of electrolyte on electrical conductivity of electrochemically prepared polypyrrole and polythiophene films, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 260 (1989) 469.
18. J. Tietje-Girault, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Electrochemically deposited polypyrrole films and their characterization, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2007) 6025.
19. U. Paramo-Garcia, N. Batina, J.G. Ibanez, The Effect of pH on the Morphology of Electrochemicallygrown Polypyrrole Films: An AFM Study, *International Journal of Electrochemical Science*. 7 (2012) 12316.
20. C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Jüttner, EQCM study of the ion exchange behavior of polypyrrole with different counterions in different electrolytes, *Electrochimica Acta*. 50 (2015) 1547.
21. U. Paramo-García, J.G. Ibanez, N. Batina, AFM Analysis of Polypyrrole Films Synthesized in the Presence of Selected Doping Agents, *International Journal of Electrochemical Science*. 8 (2013) 2656.
22. S. Kulandaivalu, Z. Zainal, Y. Sulaiman, Influence of Monomer Concentration on the Morphologies and Electrochemical Properties of PEDOT, PANI, and PPy Prepared from Aqueous Solution, *International Journal of Polymer Science*. 2016 (2016) 1.
23. M.S. Freund, L. Bodalbhai, A. Brajter-Toth, Anion-Excluding Polypyrrole Films, *Talanta*. 38 (1991) 95.
24. A. Mirmohseni, M. Milani, V. Hassanzadeh, Ion exchange properties of polypyrrole studied by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), *Polymer International*. 48 (1999) 873.
25. H.S. Jung, K.S. Kim, M.K. Kwak, J.H. Ko, Effect of polystyrenesulphonate and electrolyte concentration for electrical properties of polypyrrole film on aluminium alloy using conductive AFM, *The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control*. 49 (2014) 608.

26. Y. Li, J. Yang, Effect of Electrolyte Concentration on the Properties of the Electropolymerized Polypyrrole Films, *Journal of Applied Polymer Science*. 65 (1997) 2739.
27. J. Heinze, B. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts, *Chemical Reviews*. 110 (2010) 4724.
28. C.P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, J.M. Saveant, Identification of the first steps of the electrochemical polymerization of pyrroles by means of fast potential step techniques, *The Journal of Physical Chemistry*. 95 (1991) 10158.
29. E.M. Genies, G. Bidan, Diaz, Spectroelectrochemical study of polypyrrole films, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 149 (1983) 101.
30. B.R. Scharifker, E. García-Pastoriza, W. Marino, The growth of polypyrrole films on electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 300 (1991) 85.
31. C. Cassagnol, P. Olivier, A. Ricard, Influence of the dopant on the polypyrrole moisture content: Effects on conductivity and thermal stability, *Journal of Applied Polymer Science*. 70 (1998) 1567.
32. H.S. Lee, J. Hong, Chemical synthesis and characterization of polypyrrole coated on porous membranes and its electrochemical stability, *Synthetic Metals*. 113 (2000) 115.
33. Y. Kudoh, Properties of polypyrrole prepared by chemical polymerization using aqueous solution containing $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and anionic surfactant, *Synthetic Metals*. 79 (1996) 17.
34. K. Leonavicius, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, Polymerization Model for Hydrogen Peroxide Initiated Synthesis of Polypyrrole Nanoparticles, *Langmuir*. 27 (2011) 10970.
35. R.C.G.M. van den Schoorab, R.H.M. van de Leura, J.H.W. de Witb, Synthesis of a polypyrrole film on a non-conducting substrate; the influence of the oxidant and acid concentration, *Synthetic Metals*. 99 (1999) 17.
36. S.A. Campbel, Y. Li, S. Breakspear, F.C. Walsh, J.R. Smith, Conducting polymer coatings in electrochemical technology Part 1 – Synthesis and fundamental aspects, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 85 (2007) 237.
37. K. Naoi, M. Lien, W.H. Smyrl, Quartz Crystal Microbalance Study: Ionic Motion Across Conducting Polymers, *Journal of the Electrochemical Society*. 138 (1991) 440.

38. J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, U. Johanson, L. Tamm, T. Tamm, Influence of Anions on electrochemical Properties of Polypyrrole-Modified Electrodes, *Russian Journal of Electrochemistry*. 38 (2002) 182.
39. S. Bruckenstein, K. Brzezinska, A.R. Hillman, EQCM studies of polypyrrole films. Part 2. Exposure to aqueous sodium tosylate solutions under thermodynamically non-permselective conditions, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2 (2000) 1221.
40. T. Yeu, K.-M. Yin, J. Carbajal, R.E. White, Electrochemical Characterization of Electronically Conductive Polypyrrole on Cyclic Voltammograms, *Journal of the Electrochemical Society*. 138 (1991) 2869.
41. R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Vol 2, Imperial College Press, London, 2011, p. 109.
42. A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, Electrochemistry of conducting polypyrrole films, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 129 (1981) 115.
43. T. Raudsepp, M. Marandi, T. Tamm, V. Sammelselg, J. Tamm, Influence of ion-exchange on the electrochemical properties of polypyrrole films, *Electrochimica Acta*. 122 (2014) 79.
44. M.D. Levi, C. Lopez, E. Vieil, M.A. Vorotyntsev, Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta*. 42 (1997) 757.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____ Anne Mari Kääp _____,
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

**_Benseensulfonaatioonidega dopeeritud polüpürroolkile elektrokeemiliste omaduste_
_____ sõltuvus elektrolüüdi lahuse kontsentratsioonist _____,**

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on _____ Terje Raudsepp, PhD _____,
(*juhendaja nimi*)

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.05.2018**